



EPO - DG 1

07.08.2000

EP00/5559

REC'D 22 AUG 2000

WIPO

PCT

(54)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen:

199 29 809.2

Anmeldetag:

30. Juni 1999

Anmelder/Inhaber:

Ticona GmbH, Kelsterbach, /DE

Bezeichnung:

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines
amorphen Polyolefins mit breiter
Molmassenverteilung und einheitlicher
Glastemperatur

IPC:

C 08 L 23/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 7. Juli 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

[Handwritten Signature]
A. G. R. K. S.

Beschreibung

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines amorphen Polyolefins mit breiter Molmassenverteilung und einheitlicher Glasstemperatur.

- 5 Die Erfindung betrifft ein amorphes Polyolefin mit breiter Molmassenverteilung. Die Erfindung betrifft insbesondere ein bimodales oder multimodales Gemisch amorpher Polyolefine, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches einer oder mehrerer amorpher Polyolefine müssen zwei oder mehrere Polyolefine mit unterschiedlichen Molmassen gemischt und homogenisiert werden. Bei einem geringen Unterschied der Molmassen der Ausgangskomponenten und infolgedessen geringem Unterschied der Schmelzeviskositäten kann der Mischvorgang in der Schmelze erfolgen. Dies geschieht bei der Extrusion. Ab einer gewissen Differenz der

- 15 Schmelzeviskositäten kann eine homogene Vermischung amorpher Polyolefine in der Schmelze nicht mehr erfolgen. Nach Karam, Bellinger, Ind. A. Chem. Eng. Fund 7(1968) 4, 571-581 ist diese Grenze erreicht, wenn das Viskositätsverhältnis von Neben- und Hauptbestandteil der Mischung kleiner als 0,005 und größer als 4 ist.

~~Dem effektivem Einmischen eines höhermolekularen Polymeren in eine~~
niedermolekulare Matrix über die Schmelze sind demnach enge Grenzen gesetzt.

Das Schmelzemischen kann nur durch eine Reihenschaltung von Schmelzemischern erfolgen. Ein solches Verfahren bedingt allerdings hohe Investitions- und Prozeßkosten, ist also nur wenig wirtschaftlich.

Aus EP-A-0 843 223 ist ein bimodaler Toner bekannt. Die Herstellung des Gemisches erfolgt diskontinuierlich. Der höhermolekulare Anteil weist eine

- 25 Molekulargewichtsveteilung (M_w) von 70.000 g/mol, eine Viskositätszahl (VZ) von 80 ml/g und eine Glasstemperatur größer 70 °C. Die Herstellung des Toners erfolgt durch Mischen der Ausgangskomponenten in der Schmelze. Bei größeren Unterschieden in der Molmasse der Blendkomponenten unterscheiden sich die

Schmelzeviskositäten so stark, daß die Herstellung eines homogenen Blends über die Schmelze nur noch sehr schwierig möglich ist.

Aus WO 98/29783 ist ein Toner mit breiter Molmassenverteilung (bi-, multimodal, breite Verteilung ohne separierte Peaks) bekannt. Die Herstellung des

- 5 Basismaterials sowie die Mischung erfolgten diskontinuierlich. Der höhermolekulare Anteil hatte eine M_w von 100.000g/mol und eine VZ von 130ml/g, demnach etwas höher als in EP-A-0 843 223. Bei noch größeren Unterschieden in der Molmasse der Blendkomponenten unterscheiden sich die Schmelzeviskositäten so stark, daß die Herstellung eines homogenen Blends über die Schmelze nur noch äußerst schwierig
- 10 möglich ist.

- Aus EP-A-0 128 045 ist ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Polyolefinen bekannt. Das Katalysatorsystem zur Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen besteht aus zwei verschiedenen Metallocenen. Der Prozeß der homogenen Katalyse und das dabei entstehende Polyethylen mit einer Polydispersität zwischen 2 und 50
- 15 wird ebenfalls beschrieben. Entsprechende Katalysatorsysteme zur Herstellung amorpher Cycloolefincopolymere sind dagegen nur äußerst schwierig zu finden: Einerseits müssen sie die Reaktion hochspezifisch katalysieren, ohne daß lichtstreuenden Nebenprodukte gebildet werden, welche die Transparenz des Werkstoffes einschränken. Andererseits sollten diese Katalysatoren das gleiche
- 20 Copolymerisationsdiagramm zeigen, damit unter identischen Reaktionsbedingungen ein Kunststoff mit nur einer makroskopisch beobachtbaren Glasübergangstemperatur gebildet wird.

Aus WO 96/18662 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen bekannt, wobei die erste Stufe in einem Schlaufenreaktor in einem niedrig siedendem

- 25 Kohlenwassertoff, die zweite Stufe ebenfalls in einem Schlaufenreaktor in einem Lösungsmittel und die dritte Stufe in der Gasphase ausgeführt wird. In jeder Stufe kann noch Katalysator, Cokatalysator, Ethylen oder Wasserstoff zugegeben werden. In der ersten Stufe wird der höhermolekulare Anteil hergestellt. Im Gasphasenreaktor kann auch ein C_4 - C_8 - α - Olefin als Comonomer zugegeben werden. Dieses Verfahren
- 30 ist nicht auf die Herstellung von Cycloolefincopolymeren übertragbar, da Gasphasenreaktoren für flüssige Comonomere ungeeignet sind. Darüber hinaus

sollten die Katalysatoren die Reaktion hochspezifisch katalysieren, ohne daß sich lichtstreuende Nebenprodukte bilden.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltfreundliches kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine bereitzustellen.

- 10 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine unabhängig von der Differenz in der mittleren Molmasse und in der Molmassenverteilung der amorphen Polyolefine, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt wird und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird.

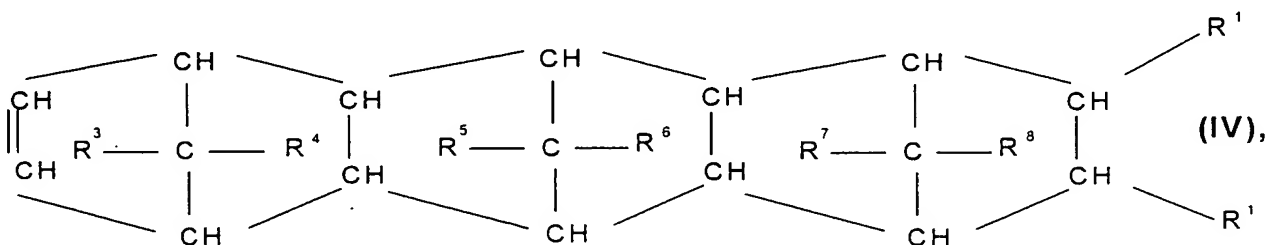
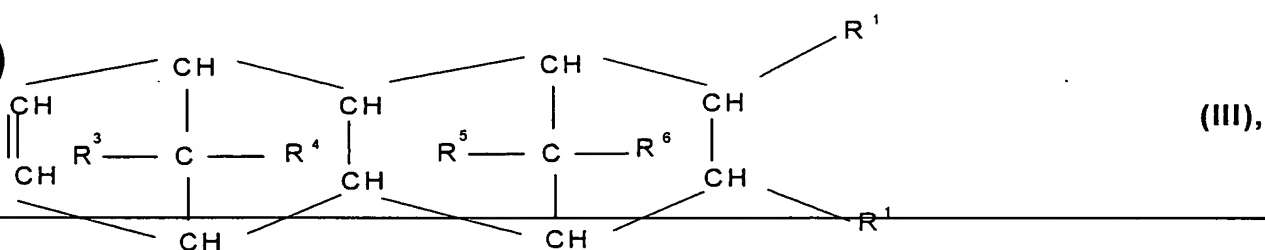
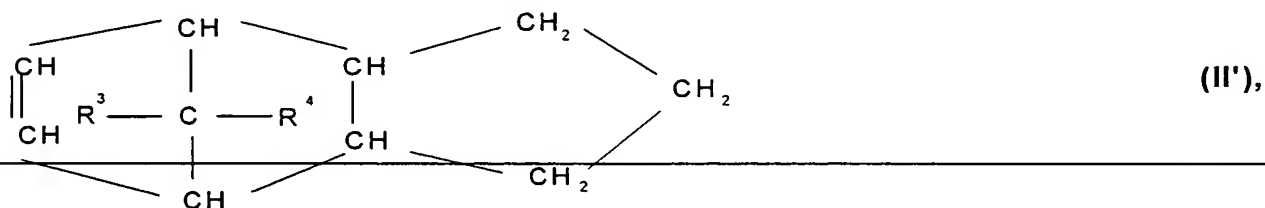
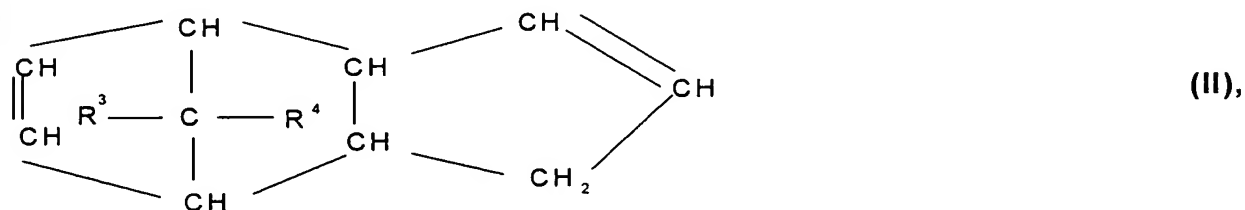
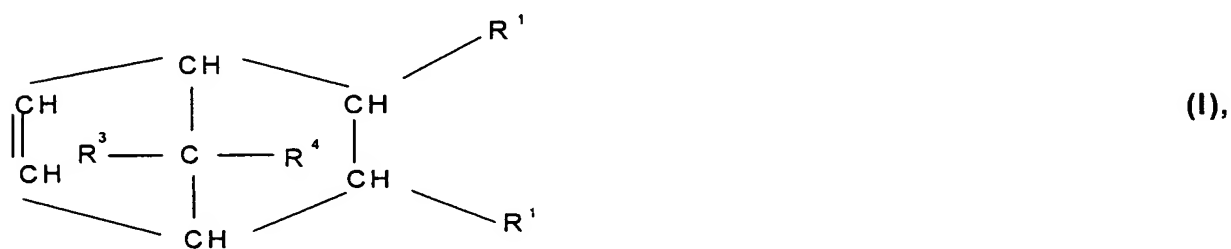
- 15 Erfindungsgemäß ist ein Verfahren bevorzugt, wobei das amorphe Polyolefin mit hoher Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g eine M_w von > 90000 g/mol, bevorzugt eine VZ > 120 ml/g eine M_w von > 120000 g/mol, besonders bevorzugt ein VZ > 150 ml/g eine M_w von > 150000 g/mol aufweist. Solche Polyolefine sind in der Schmelze nur noch äußerst schwierig verarbeitbar.

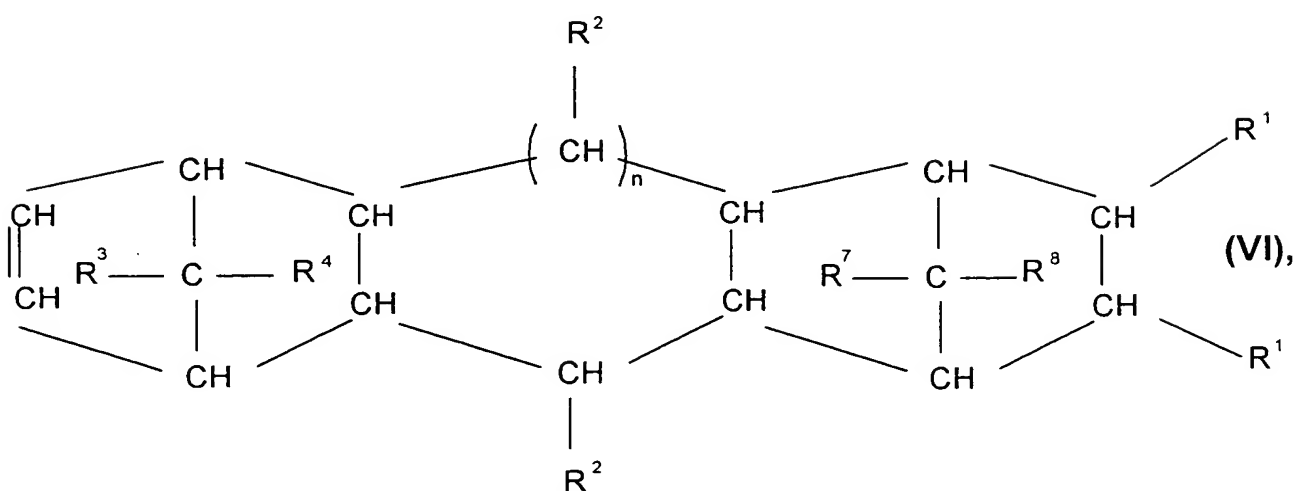
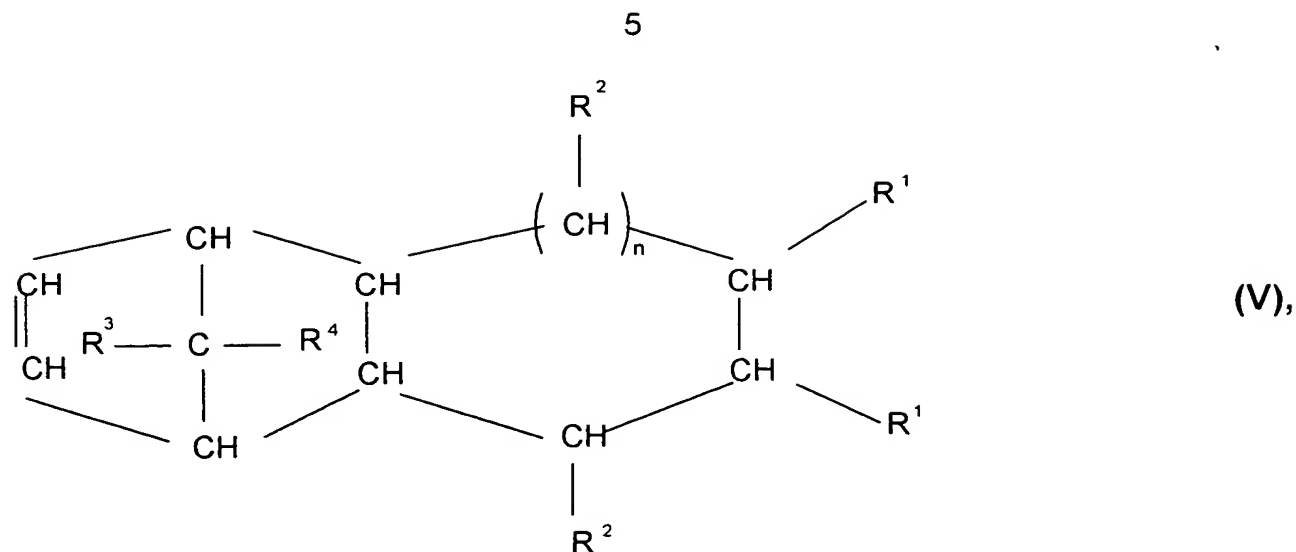
~~Erfindungsgemäß ist ein Verfahren besonders bevorzugt, wobei das amorphe Polyolefin mit hoher Molekularmasse ein Cycloolefincopolymer ist.~~

Cycloolefincopolymere sind mittels Metallocenkatalysatoren oder anderen Übergangsmetallverbindungen technisch gut herstellbar.

Das bimodale oder multimodale Gemisch enthält mindestens ein Cycloolefincopolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der

5 Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI





worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen

5 gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben

können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew. -

%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des

Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem

10 oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

Außerdem können die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



10 worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte

15 Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz

20 besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls

Vinylnorbornen oder Norbornadien.

Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt

5 Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/ Ethylen- und Tetracyclododecen/ Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere oder

10 Norbornen/Dicyclopentadien/Ethylen. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers. In den

15 beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers.

Weitere geeignete Polymere werden in EP-A-317262 beschrieben. Hydrierte

20 Polymere und Copolymere, wie von Styrol oder Dicyclopentadien und anderen amorphen Polyolefinen sind ausdrücklich ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200 °C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine

25 Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymere geeignet sind, sind beschrieben in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422. Auf diese Referenzen wird hiermit

ausdrücklich Bezug genommen. Die Offenbarung dieser Referenzen ist somit Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

- rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 5 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
- 10 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
- rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 15 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
- Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
- rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
- Phenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
- 20 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

- Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 25 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

- Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 30 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,

- [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 5 [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 10 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 15 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- 20 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
- 25 [4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
~~[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,~~
 [4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid,
- 30 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen: Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganylen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-0 156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Cycloolefincopolymere sind bevorzugt amorphe, transparente Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefincopolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefincopolymere die Glasübergangstemperatur gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 heranziehen. Die beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 220 °C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 180 °C, besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 180 °C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefincopolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefincopolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1.000 und 10.000.000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 1.200.000 g/mol. Diese mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in Chloroform bei 35°C mit Hilfe eines RI Detektors bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit engverteilten Polystyrolstandards.

Die hier beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen gemäß DIN 53 728 Viskositätszahlen zwischen 5 und 5.000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 2000 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g.

- 5 Die optischen Eigenschaften der Polymermischungen wurden an 1 mm dicken Preßplatten mit Hilfe eines Gardner Haze-gard plus gemäß ASTM D 1003 bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine unabhängig von der Differenz in der mittleren Molmasse und in der Molmassenverteilung der

- 10 amorphen Polyolefine kann bevorzugt nach einem oder mehreren der Verfahrensabläufe 1 bis 5 erfolgen.

Verfahrensablauf 1 gemäß Abbildung 1 ist eine Parallelschaltung zweier ($z = 0$) oder mehrerer ($z > 0$) Reaktoren, wobei in einem Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch

- 15 Lösungspolymerisation hergestellt wird und in dem oder den anderen Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden, Diese Reaktion muß nicht notwendigerweise in Lösung erfolgen. Anschließend wird die gemeinsame Lösung homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

Verfahrensablauf 2 gemäß Abbildung 2 ist eine Reihenschaltung zweier ($z = 0$) oder mehrerer ($z > 0$) Reaktoren, wobei im ersten Reaktor das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch

Lösungspolymerisation hergestellt wird und in den nachfolgenden Reaktoren die anderen Bestandteile der Mischung erzeugt werden. Vor jedem Reaktor kann jeweils

noch Katalysator, Cokatalysator und Monomere individuell zudosiert werden.

- 25 Anschließend wird die gemeinsame Lösung homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

Verfahrensablauf 3 gemäß Abbildung 3 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol durch Lösungspolymerisation hergestellt wird. Die anderen Bestandteile der

Mischung werden im Auslauf als Polymerlösung bevorzugt in einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Konzentration von 1 bis 100 Gewichtsprozent zudosiert. Im Falle einer Lösung mit 100 Gewichtsprozenten an Polymer liegt eine Polymerschmelze vor. Anschließend wird die gemeinsame Lösung

5 homogenisiert und das Lösungsmittel abgetrennt.

Verfahrensablauf 4 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol und die anderen Bestandteile der Mischung durch Einsatz einer Katalysatorkombination gleichzeitig durch Lösungspolymerisation hergestellt werden. Anschließend wird das

10 Lösungsmittel abgetrennt.

Verfahrensablauf 5 arbeitet bevorzugt mit einem Reaktor, in dem das amorphe Polyolefin mit hoher Molmasse von $VZ > 100$ ml/g und $M_w > 100000$ g/mol und die anderen Bestandteile der Mischung durch zeitlich periodische Variation der Reglerkonzentration bevorzugt Wasserstoff, Propylen, α -Olefine oder

15 Aluminiumalkyle so nacheinander hergestellt werden, daß über die mittlere Verweilzeit betrachtet eine konstante Molmassenverteilung erhalten wird. Anschließend wird das Lösungsmittel abgetrennt.

Allgemein sind die mechanischen und rheologischen Eigenschaften von Polymeren molmassenabhängig. Je größer das Molgewicht ist, desto höher sind Elastizität,

20 Steifheit, Kriecheigenschaften, Viskosität, Schmelzestärke, Spannungsrißbeständigkeit, Chemikalienresistenz usw.

Für viele Anwendungen ist die Verwendung von hochmolekularen, amorphen Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung allerdings nicht möglich, da ihre

Verarbeitungseigenschaften, hauptsächlich durch die geringe Fließfähigkeit, nur

25 ungenügend sind. Die Verwendung von amorphen Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung bietet nun die Möglichkeit, die guten mechanischen und rheologischen Eigenschaften der höhermolekularen Polyolefine mit der hervorragenden Verarbeitungsfähigkeit von niedermolekularen Polymeren zu kombinieren.

Das erfindungsgemäßen bimodale oder multimodale Gemisch kann besonders zur Herstellung von Filmen mit besserer Spannungsrißbeständigkeit und mit verringertem Gelanteil, optischen Speichermedien (CD, DVD) mit erhöhter Fließfähigkeit und guter Chemikalienresistenz, Flaschen und Behälter mit

5 verbesserter Spannungsrißbeständigkeit und Chemikalienresistenz, Kunststoffartikeln mit besserer Sterilisierbarkeit durch Heißdampf, Gammastrahlen, oder Elektronenstrahlen, Tonerbinder mit besseren Fixierungseigenschaften z.B. breiteres anti-offset-window und höhere Druckgeschwindigkeit, Filmen und Spritzgußartikeln mit höherer Elastizität und Steifigkeit, Überzügen mit erhöhter

10 Spannungsrißbeständigkeit und Chemikalienresistenz und Filmen mit verbesserten Barriereigenschaften verwendet werden.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele näher beschrieben:

Beispiel 1

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren

15 Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasstemperatur von 70 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 12000

20 ~~g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des~~ höhermolekularen Polymeren 8 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen Transparenz von 93,3 % und einen Haze von 2,5 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

25 Beispiel 2

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasstemperatur von 70 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine Schmelze eines anderen Ethylen-Norbornen

Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glastemperatur von 65 °C in Exxsol so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 15 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte

- 5 Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt zeichnet sich durch eine hohe Transparenz und geringe Lichtstreuung aus, Anzeichen für eine gute Homogenität. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen Transparenz von 93,0 % und einen Haze von 2,8 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

10 Beispiel 3

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 130 ml/g, der masenmittleren Molmasse von 120000 g/mol und einer Glastemperatur von 85 °C wird kontinuierlich als 20 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese

- 15 Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glastemperatur von 65 °C in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 25 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen

20 Transparenz von 93,5 % und einen Haze von 2,4 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Beispiel 4

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 130 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 120000 g/mol und einer Glastemperatur von 135 °C wird

- 25 kontinuierlich als 10 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 20 Gew%ige Lösung eines anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 55 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 60000 g/mol und der Glastemperatur von 135 °C in Dekalin so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 10 Gewichtsprozente der
- 30 gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das

Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen Transparenz von 94,0 % und einen Haze von 1,9 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Beispiel 5

- 5 Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 220 ml/g, der massenmittleren Molmasse von 280000 g/mol und einer Glasstemperatur von 80 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensablauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen amorphen Polyolefins der Glasstemperatur von 65 °C (Handelsname: Escorez 5320) in Dekalin
- 10 so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 10 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen Transparenz von 92,9 % und einen Haze von 3,0 %. Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

15 Beispiel 6

- Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der masenmittleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 80 °C wird kontinuierlich als 6 Gew%ige Lösung in Dekalin gemäß Verfahrensblauf 3 hergestellt. In diese Lösung wird nun kontinuierlich eine 50 Gew%ige Lösung eines anderen amorphen Polyolefins der Glasstemperatur von 65 °C (Handelsname: Escorez 5320) in Dekalin
- so zudosiert, daß der Anteil des höhermolekularen Polymeren 25 Gewichtsprozente der gesamten Polymeremasse beträgt. Die Lösung wird gut vermischt und das Lösungsmittel durch bekannte Techniken thermisch entfernt. Eine Preßplatte aus diesem Produkt besaß einen Transparenz von 93,2 % und einen Haze von 2,8 %.
- 25 Dies zeigt die hohe Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe

eins Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C vermischt, so daß die Endmischung zu 10% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. . Der extrudierte

- 5 Schmelzetrang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz betrug 89,9 % und der Haze 8,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe
 10 eins Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C vermischt, so daß die Endmischung zu 20% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. Die Transparenz
 15 betrug 91,4 % und der Haze 3,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 3

~~Ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 80 ml/g, der masenmitleren Molmasse~~
 von 100000 g/mol und einer Glasstemperatur von 75 °C wird in der Schmelze mit Hilfe
 eins Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 mit einem anderen
 Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 15 ml/g, der masenmitleren Molmasse von
 12000 g/mol und der Glasstemperatur von 65 °C vermischt, so daß die Endmischung
 zu 50% aus dem höhermolekularen amorphen Polyolefin besteht. Die Transparenz
 betrug 92,8 % und der Haze 3,0 %. Dies ist ein Zeichen der ausreichenden
 25 Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 4

Mit Hilfe eins Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 85 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer

Glastemperatur von 63 °C mit 5 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C und 10 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C zu vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz betrug 87,3 % und der Haze 9,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 5

Mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 80 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer Glastemperatur von 63 °C mit 5 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C und 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C zu vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz betrug 88,7 % und der Haze 5,8 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

Vergleichsbeispiel 6

Mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders des Types Haake TW 100 wird versucht 70 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ 20 ml/g und einer Glastemperatur von 63 °C mit 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 81 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C und 15 Gew % eines Ethylen-Norbornen Copolymeren der VZ 115 ml/g und der Glastemperatur von 75 °C zu vermischen. Der extrudierte Strang weist eindeutig nicht aufgeschmolzene, stärker lichtstreuende Tröpfchen auf. Die Transparenz betrug 90,7 % und der Haze 5,3 %. Dies ist ein Zeichen der schlechten Homogenität der Mischung.

25 Vergleichsbeispiel 7

Es wird versucht ein Ethylen-Norbornen Copolymer mit der VZ von 200 ml/g und einer Glastemperatur von 65 °C bei einer Temperatur von 310 °C und einer Scherspannung von $2,7 \times 10^5$ Pa durch eine 1*1mm Düse zu extrudieren. Der

extrudierter Schmelzestrang ist stark braun gefärbt und zeigt eine sehr starke Strukturierung der Oberfläche. Es wird eine Viskosität von 100000 Pas und ein MFI 0.27 cm³/10min bestimmt. Bei 280 °C wird überhaupt kein Strang erhalten. Ein solches Produkt kann demnach nur äußerst schwierig in der Schmelze verarbeitet werden.

5

Die Unterschiede in den Materialeigenschaften, insbesondere der optischen Eigenschaften zwischen Produkten, hergestellt nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen, werden in der nachstehenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

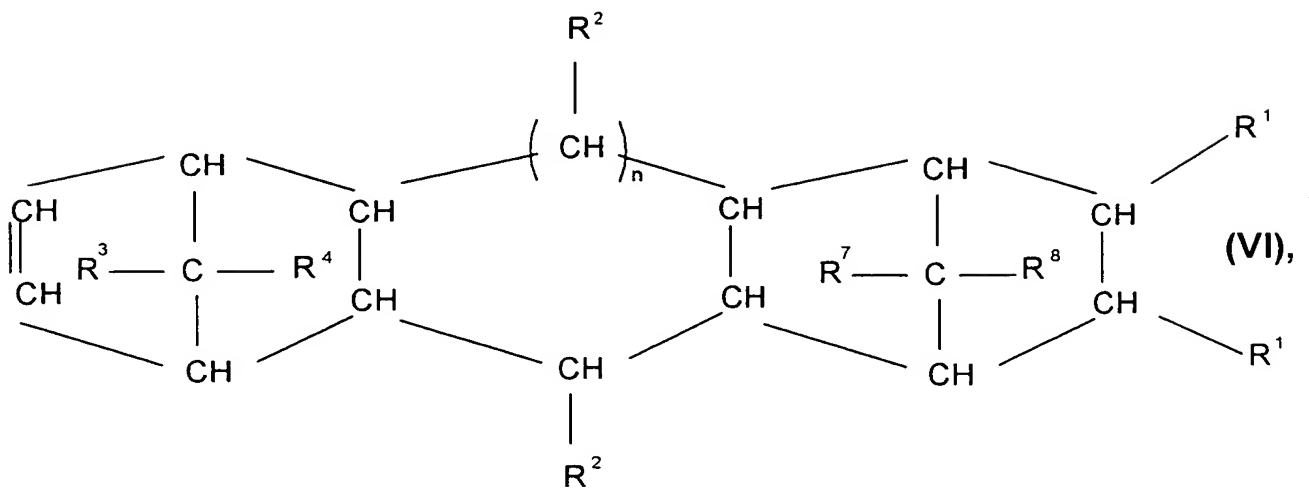
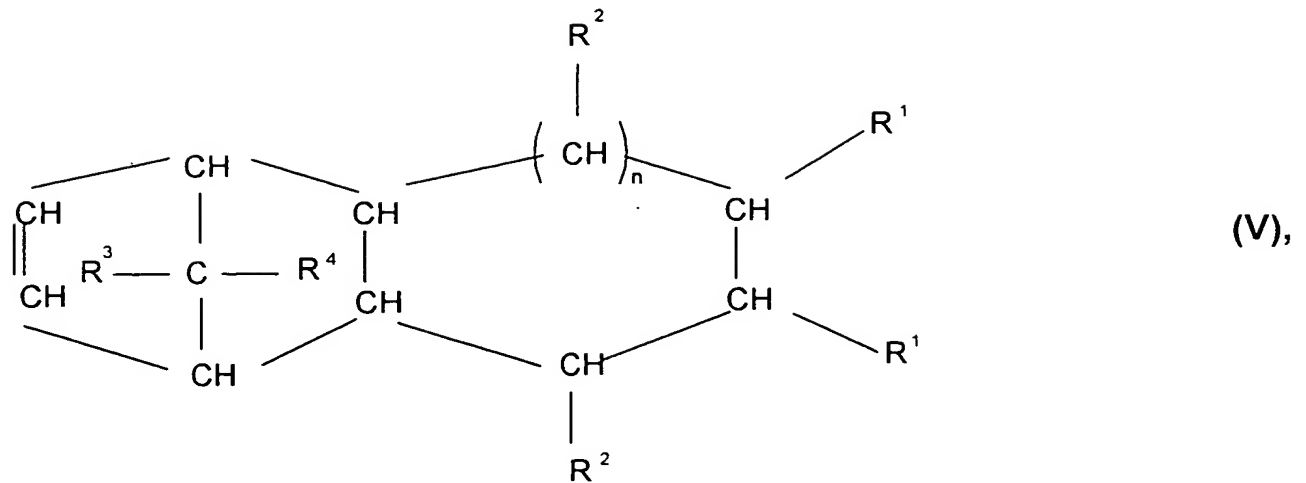
Beispiel (B) Vergleichsbeispiel (V)	Transparenz (%)	Haze (%)
B1	93,3	2,5
B2	93,0	2,8
B3	93,5	2,4
B4	94,0	1,9
B5	92,9	3,0
B6	93,2	2,8
V1	89,9	8,8
V2	91,4	3,8
V3	92,8	3,0
V4	87,3	9,8
V5	88,7	5,8
V6	90,7	5,3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das amorphe Polyolefin mit einer hohen Molekularmasse eine VZ > 80 ml/g, eine M_w von > 90000 g/mol, bevorzugt eine VZ > 120 ml/g, eine M_w von > 120000 g/mol, besonders bevorzugt ein VZ > 150 ml/g, eine M_w von > 150000 g/mol aufweist
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das bimodale oder multimodale Gemisch mindestens ein Cycloolefincopolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI







worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest,

einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen

gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis

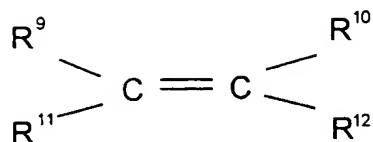
R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben

können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew. -

%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des

Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem

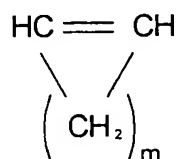
oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



(VII),

worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



(VIII),


10 worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die cyclischen und polycyclischen Olefinen eine oder mehrere der Gruppen Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen aufweisen.

- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich

ableiten von Olefinen mit einer Norbornengrundstruktur, bevorzugt von Norbornen, Tetracyclododecen, Vinylnorbornen oder Norbornadien.

- 5
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Cycloolefincopolymere polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Ethylen oder Propylen, besonders bevorzugt Ethylen.
 10. Bimodales oder multimodales Gemisch eines oder mehrerer amorpher Polyolefine erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
 11. Verwendung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Filmen, optischen Speichermedien, Flaschen, Behältern, Spritzen, Toner, Spritzgußartikeln oder Überzügen.
-
- 
-

Zusammenfassung

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines amorphen Polyolefins mit breiter Molmassenverteilung und einheitlicher Glas temperatur.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines bimodalen oder multimodalen Gemisches eines oder mehrerer amorpher Polyolefine, wobei mindestens ein amorphes Polyolefin mit hoher Molekularmasse mit mindestens einem amorphen Polyolefin mit niedriger Molekularmasse in Lösung in Kontakt gebracht und gemischt werden und das Lösungsmittel anschließend entfernt wird. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein bimodales oder multimodales Gemisch eines oder mehrerer amorpher Polyolefine erhältlich nach dem Verfahren. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des bimodalen oder multimodalen Gemisches zur Herstellung von Filmen, optischen Speichermedien, Flaschen, Behältern, Spritzen, Toner, Spritzgußartikeln oder Überzügen.
-
-

Abbildung 1

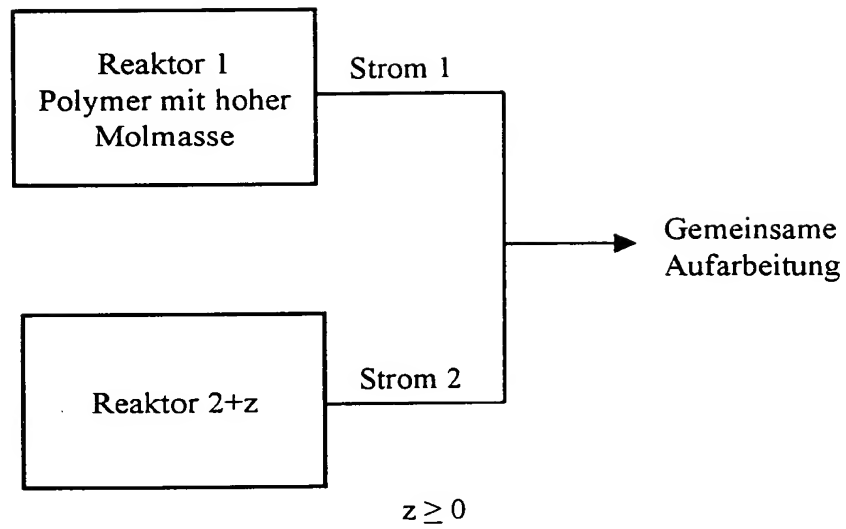


Abbildung 2

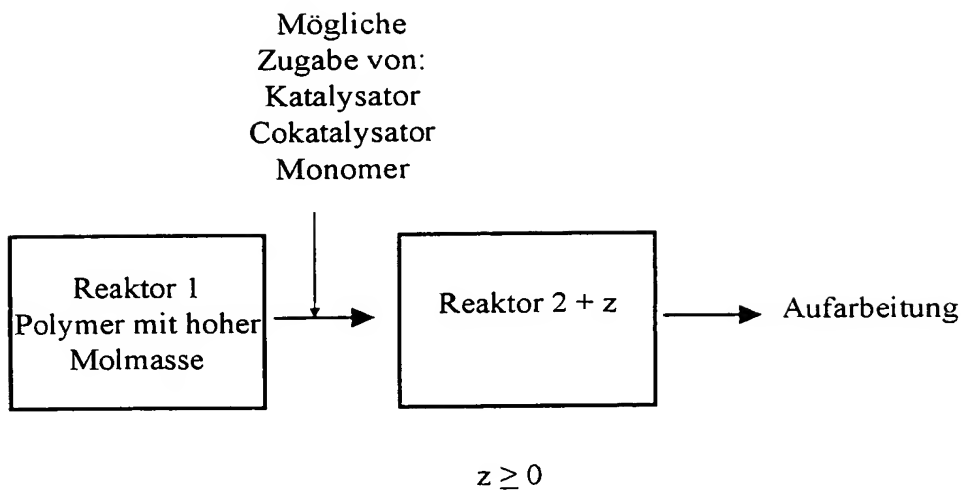
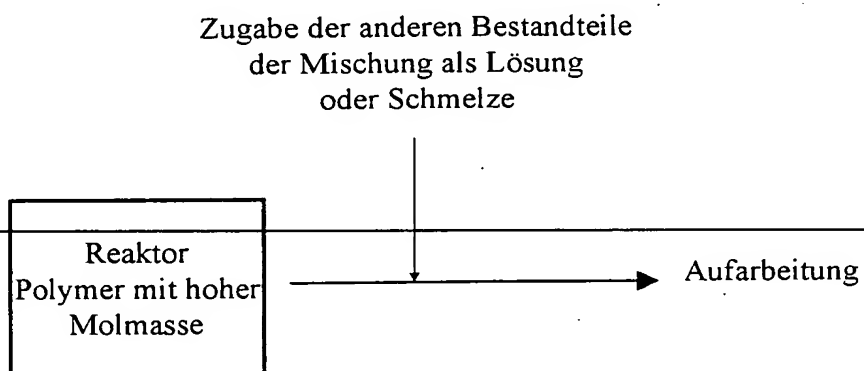


Abbildung 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)